ÜBER

PSEUDOCUMYL-METHYL-KETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ROBERT SCHMID

AUS MÜNCHEN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

ÜBER

PSEUDOCUMYL-METHYL-KETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ROBERT SCHMID

AUS MÜNCHEN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

SEINEM THEUREN VATER

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0016

Nach verschiedenen im hiesigen Laboratorium mit dem Toluol, dem Ortho-xylol, Meta-xylol, Para-xylol etc. ausgeführten Versuchen, scheint es, dass bei den Ketondarstellungen mittelst Chloraluminium sich fast ausschliesslich nur eine Verbindung bildet, auch wenn für den Antritt der Ketonbindung an den Benzolkern des conjugirten Kohlenwasserstoffes verschiedene Stellungen möglich sind. Allerdings werden bei dieser Darstellung noch höher siedende Produkte (über 360 ^{0} C.) erhalten, doch scheinen dieselben von sehr complicirter Natur zu sein, vermutlich entstanden einerseits durch Einwirkung von mehreren Molekülen Acetylchlorid auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffes, anderseits kann es auch ein sehr complicirtes Condensationsprodukt sein.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Professor A. Claus habe ich das Pseudocumylmethylketon zum Gegenstand meiner Untersuchung gemacht, um

zu ergründen, welche Beeinflussung die verschiedenen Methylgruppen teils auf die Ketonbildung selbst, teils auf die aus dem Keton erhaltenen Oxydations- und Condensationsprodukte ausüben werden.

Zur Darstellung des betreffenden Ketons wurde reines Pseudocumol vom Siedepunkt 166 ° C. angewendet, welches ich noch vor dem Gebrauche destillirte.

Darstellung des Pseudocumylmethylketons.

Das Pseudocumylmethylketon stellte ich nach der Methode, wie sie Dr. Wollner bei der Darstellung des Methyl-p-Xylylketons angegeben, dar*).

In einem geräumigen, mit einem Kühlrohre versehenen Kolben (es ist gut einen mindestens zwei Liter fassenden Kolben anzuwenden, da durch die sehr heftige Salzsäuregasentwicklung sehr leicht grössere Quantitäten des Gemisches herausgetrieben werden) werden 150 gr. Aluminiumchlorid mit so viel Schwefelkohlenstoff übergossen, dass letzteres ersteres in einer dünnen Schicht überragt. Zu diesem Gemenge wird allmählich das Gemisch von 100 gr. Pseudocumol und 65,4 gr. Acetylchlorid gebracht. Diese Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass auf ein Molekül Pseudocumol ein Molekül Acetylchlorid berechnet ist.

Bevor man neue Portionen des Gemisches einträgt, hat man darauf zu achten, dass die Salz-

*) Berl. Ber. XVIII. 1856.

säuregasentwicklung nicht mehr zu stürmisch ist. Beschleunigt wird die Reaktion durch gutes Schütteln.

Ein Chlorcalciumrohr aufzusetzen, um das Chloraluminium vor Feuchtigkeit zu schützen, hielt ich für unnöthig, da ja der ganze Prozess bei den angegebenen Mengen nach Verlauf einer Stunde leicht beendigt sein kann, und bei der beständigen Gasentwicklung fast gar keine feuchte Luft eindringen kann.

Diese Friedel-Kraft'sche Synthese hat schon so vielfache Anwendung gefunden und ist schon so viel beschrieben worden, dass es unnöthig scheinen könnte, sich noch weiter darüber zu äussern. Aber es zeigte sich jedoch, dass zur Erzielung einer guten Ausbeute bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen unter Umständen ganz verschiedene Massregeln getroffen werden müssen.

Ich habe entgegengesetzt anderen Beobachtungen gefunden, dass ein Zuviel an Schwefelkohlenstoff gar nichts schadet, zur Verharzung nicht beiträgt, dass dagegen die Anwendung von zu wenig Schwefelkohlenstoff, eine nach dem Abdestilliren des Ketons zurückbleibende Schmiere erzeugte, wahrscheinlich dadurch entstanden, dass bei allzu heftiger Einwirkung des Acetylchlorids, sich mehrere Acetylreste an ein Molekül des Kohlenwasserstoffes anlagerten.

Das Gemisch von Acetylchlorid und Pseudocumol bringt man am besten rasch nach einander

in grösseren Portionen zu, nur muss man dafür Sorge tragen, dass nicht die Reaktionsmasse zum Rohre hinaussteigt, was bei einer allzu heftigen Salzsäuregasentwicklung leicht vorkommen kann.

Es findet dabei Erwärmung statt, so dass ein kleiner Teil von Schwefelkohlenstoff durch Verdunsten verloren geht.

Nach Zugabe der letzten Portion ist es gar nicht nöthig, noch längere Zeit stehen zu lassen, sondern man kann gleich nach etwas Schütteln die Aluminiumverbindung mit Wasser zersetzen, Dampf einleiten, wobei die Kohlenwasserstoffe, sowie Schwefelkohlenstoff überdestilliren, während das Keton als ein dickes braunes Öl auf dem unten stehenden Wasser schwimmend zurückbleibt.

Dieses kann man leicht von dem Wasser abheben und dann durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und durch fraktionirtes Destilliren reinigen.

Man erhält auf diese Weise das reine

Pseudocumylmethylketon,

als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich am Licht und an der Luft allmählich, rascher beim Erhitzen gelblich färbt und bei 246—247 ° C. (uncorr.) siedet. Beim Abkühlen auf 0 ° krystallisirt es in schönen, wasserhellen Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 10 ° C. liegt.

In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Benzin, ebenso löst es sich in conc. Schwefelsäure und Eisessig, aus denen es wieder durch Wasser ausgeschieden wird.

Mit Phenylhydrazin bildet es nach der für Benzophenon angegebenen Vorschrift*) weder in kalter, noch in heisser alkoholischer, noch in essigsaurer Lösung eine krystallisirende Verbindung: das entstandene Öl konnte nicht zum Erstarren gebracht werden; ebensowenig konnte das Acetoxim mit Hydroxylamin erhalten werden.

Eine mit dem frisch destillirten Pseudocumylmethylketon ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0,2721 gr. Keton ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,8135 gr. CO_2 entsprechend 0,2217 gr. C. oder 81,47 % C.

0,2135 gr. H_2O entsprechend 0,0237 gr. H oder 8,72 % H.

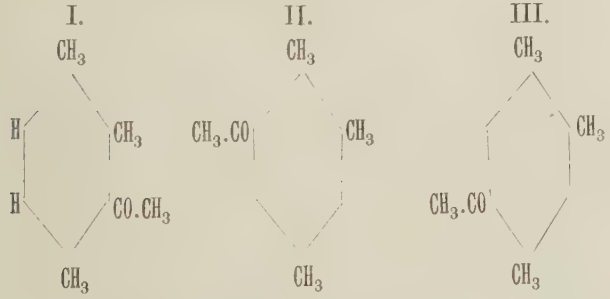
Berechnet:	Gefunden:
81,48 % C	81,47 % C
8,64 % H	8,71 % H.

*) Berl. Ber. XVII. 572.

Constitution des Pseudocumylmethylketons.

Es handelte sich nun vor allem darum, bei dem erhaltenen Ketone die Constitution festzustellen, d. h. zu untersuchen, an welcher Stelle der Acetylrest an das Pseudocumol getreten ist.

Wenn man vom Pseudocumol ausgeht, so kann man sich drei verschiedene Verbindungen combiniren, je nachdem man sich eines oder das andere der drei noch am Benzolkern restirenden Wasserstoffatome substituirt denkt, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



Nach verschiedenen, im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen zeigte es sich, dass der Acetylrest mit Vorliebe Seitenketten in die **Para-**

stellung gegenübertritt, in zweiter Linie zu einer andern Seitenkette sich in **Orthostellung** stellt.

Wenn man nun diese Bedingungen berücksichtigt, so ist nur die in III angenommene Constitution möglich, in ihr allein steht der Acetylrest zu einer Methylgruppe in Para und zugleich zu einer andern in Ortho-stellung.

Um nun einen Anhaltspunkt über die Constitution des zu untersuchenden Ketons zu erhalten, suchte ich es in einen bereits genauer untersuchten Körper überzuführen, von dem man auf die Constitution des Ketons zurückschliessen könnte.

Durch stärkere Oxydationsmittel wird erfahrungsgemäss bei fetten oder gemischten, fettaromatischen Ketonen die CO. CH_3 Gruppe in die Carboxylgruppe übergeführt. Man würde also in diesem Falle eine Trimethylbenzoësäure zu erwarten haben, von denen bereits mehrere dargestellt und näher untersucht sind.

Am besten erwies sich zur Oxydation, entsprechend den auch sonst im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen, Salpetersäure, sehr verdünnt um das Entstehen etwaiger Nitroprodukte zu vermeiden.

Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

20 gr. Keton wurden mit verdünnter Salpetersäure vom sp. Gew. 1,1 in einer mit einem Kühler versehenen Kochflasche längere Zeit erhitzt.

Um das gefährliche Stossen des Gefässes, verursacht durch das unregelmässige Kochen der Salpetersäure, zu vermeiden, warf ich ein mit Platindraht umwickeltes Stückchen Bimstein in die Flüssigkeit, wodurch ein gleichmässiges, ruhiges Kochen begünstigt wird.

Das auf der Salpetersäure schwimmende Keton wird nach kurzer Zeit gelb und dickflüssig und ballt sich zu einer klebrigen Masse zusammen, die lebhaft in der kochenden Säure herumfährt, aber sich allmählich zum grossen Teil in der Salpetersäure löst.

Nach zweitägigem Kochen unterbrach ich den Prozess, schüttelte die Flüssigkeit von der gelben Schmiere, die grossenteils aus nicht oxydirtem Keton bestand, ab und destillirte mit Wasserdampf. Hiebei gingen, allerdings ziemlich langsam, weisse Flocken über, die sich im Kühler absetzten.

Nach vierstündigem Dampfeinleiten ging nichts mehr mit dem Wasserdampf über; ich filtrirte die beträchtliche Menge des Destillats und erhielt so gegen 3 gr. einer flockigen Säure.

Sie löste sich leicht in Äther und Alkohol und krystallisirte daraus in dünnen Nadeln.

Eine Verbrennung davon ergab bei

0,2183 gr. Substanz

0,5842 gr. CO_2, entsprechend 0,1593 gr. C, oder 72,97 % C

0,1462 gr. H_2O, entsprechend 0,01625 gr. H, oder 7,44 % H

Berechnet auf $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$:	Gefunden:
73,16 % C	72,97 % C
7,31 % H	7,44 % H

Der Schmelzpunkt der vorhandenen Säure lag bei 150 ° C.; sie krystallisirte in schönen Nadeln aus Benzol.

Es stimmen die Eigenschaften der erhaltenen Säure vollständig mit der von Jannasch*) durch Oxydation von symmetrischem Durol erhaltenen **Durylsäure** überein, deren Zusammensetzung als $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ 1. 2. 4. 5 (CO_2H in 1) erwiesen ist.

Die Constitution des Ketons ist also demnach ohne Zweifel die in III angeführte und steht vollständig mit den früher angegebenen Annahmen in Einklang.

*) Z. 1879. 449.

Aus der heissen Salpetersäure schied sich beim Erkalten noch eine zweite Säure in grober Pulverform aus.

Die Verbrennung gab

bei 0,2043 gr. Substanz:

0,4616 gr. CO_2, entsprechend 0,1259 gr. C, oder 61,63 % C

0,09802 gr. H_2O, entsprechend 0,0108 H, oder 5,28 % H.

Die Zahlen stellen sich zur Formel $C_{10} H_{10} O_4$

Berechnet:	Gefunden:
61,85 % C	61,63 % C
5,16 % H	5,27 % H.

Aus der Verbrennung ergab sich demnach eine Säure, bei der noch ein weiteres CH_3 durch CO_2H ersetzt ist, die Oxydation war also noch weiter gegangen und hatte eine zweite Methylgruppe angegriffen.

Die Säure also eine **Dimethylphtalsäure,** ist in kaltem wie heissem Wasser sehr schwer löslich, ebenso in Äther, leichter dagegen in kochendem Alkohol und in heisser Salpetersäure, sublimirt bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen.

Sie stimmt in diesen Eigenschaften mit der schon bekannten **Cumidinsäure** überein, welche von Jannasch*) durch Oxydation mittelst Salpeter-

*) Z. 1871. 33.

säure aus dem symmetrischen Durol und durch Oxydiren der Durylsäure erhalten wurde.

Über die Constitution dieser Säure ist noch nichts näheres bekannt und da man a priori nicht so ohne weiteres darauf schliessen konnte, so war es von wesentlichem Interesse zu wissen, welche der Methylgruppen oxydirt wurde.

Zu diesem Zwecke destillirte ich einen Teil der Säure über glühenden Natronkalk; den durch Abspaltung der zwei Carboxylgruppen erhaltenen Kohlenwasserstoff reinigte ich durch Destillation und oxydirte mit überschüssiger Chamäleonlösung. Die auf diese Weise erhaltene Phtalsäure füllte ich mit überschüssiger Salzsäure aus und bestimmte den Schmelzpunkt.

Die Säure sublimirte ohne zu schmelzen; war also ohne Zweifel eine Terephtalsäure (1.4).

In der Dimethylphtalsäure sind also nachgewiesenermassen die zwei Methylgruppen in **Parastellung**, folglich auch die Carboxylgruppen, die Säure ist daher eine **Dimethylterephtalsäure**.

Da die eingehende Untersuchung dieser Dimethylterephtalsäure nicht im Rahmen meiner Arbeit lag, so stellte ich nur, um die Identität mit der bekannten Cumidinsäure festzustellen, das Barytsalz dar und bestimmte das Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung des Dymethylterephtalsauren Bariums.

0,3521 gr. Substanz verloren bei 120 ° C.
0,096 gr. H_2O. entsprechend 11,24 % H_2O;
2 Moleküle Wasser entsprechen 10,81 % H_2O.

Auch Jannasch hatte in dem aus der Cumidinsäure dargestellten Barytsalz 2 Moleküle Krystallwasser gefunden; von ihm ist ferner noch das Calciumsalz dargestellt worden.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Nach im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen zeigte es sich, dass bei fettaromatischen Ketonen durch Oxydation nicht immer eine Spaltung an der -CO-Gruppe eintritt, sondern wenn man Oxydationsmittel unter günstigen Umständen einwirken lässt, wird die Acetylmethylgruppe zuerst oxydirt, ohne dass sie abgespalten wird. Man erhält auf diese Weise eine **α-Ketonsäure.**

Es zeigte sich jedoch durch mehrere Versuche, die Herr Professor A. Claus im hiesigen Laboratorium anstellen liess, dass nur diejenigen aromatischen Methylketone direkt zu α-Ketonsäuren oxydirt wurden, in denen sich eine Seitenkette am Benzolkern zur Ketonbildung in Orthostellung befindet.

Es war also vorauszusehen, dass bei geeigneter Behandlung aus dem Pseudocumylmethylketon eine Ketonsäure erhalten werden musste, was sich auch durch den Versuch bestätigte.

Als Oxydationsmittel verwendete ich Kaliumpermanganat in stark verdünnter Lösung.

Es ist gar nicht nöthig, allzu vorsichtig vorzugehen, da man selbst bei mässiger Erwärmung, falls nur das Kaliumpermanganat nicht die berechnete Menge überschreitet, nur Ketonsäure und keine Durylsäure, die sich bei weiterer Oxydation bilden müsste, in nachweisbarer Menge erhält.

Bei der Oxydation verfährt man am besten auf folgende Weise:

10 gr. Pseudokumylmethylketon werden mit etwas verdünnter Natronlauge in einen ungefähr zwei Liter fassenden Kolben gebracht, und dazu unter beständigem Schütteln in Portionen von ungefähr 100 Ccm. 19,5 gr. Kaliumpermanganatlösung (in etwa $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst) gebracht. Man berechnet nämlich 3 Sauerstoff auf ein Molekül Keton.

Nach zwei Stunden langem Stehen, verbunden mit öfterem guten Schütteln, wird die anfangs rote Lösung grün, schliesslich scheidet sich unter Entfärbung Mangansuperoxyd aus, das sich am Boden absetzt.

Die Flüssigkeit erwärmt sich hiebei nur sehr wenig.

Ich erhielt fast quantitative Ausbeute an Ketonsäure.

Man filtrirt nun vom Braunstein ab, wäscht

mehrere Male mit warmem Wasser aus und versetzt nun die stark alkalische Lösung mit überschüssiger conc. Salz- oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion.

Es entsteht eine milchige Trübung, und es scheidet sich, besonders beim Schütteln, am Boden des Gefässes ein schweres, gelbliches Öl ab.

Lässt man es nun längere Zeit, etwa über Nacht, stehen, so erstarrt das Öl zu einer weichen, gelben Kruste, von der man die klar gewordene, oben stehende Flüssigkeit leicht abgiessen kann.

Man zieht dann am besten den Rest mit Aether aus, in dem sich die Ketonsäure sehr leicht löst, hebt im Scheidetrichter vom Wasser ab und verflüchtigt den Äther auf dem Dampfbade.

Man erhält auf diese Weise die Ketonsäure flüssig, die nicht rein auskrystallisirt.

Geht man jedoch beim Ansäuren vorsichtiger zu Werke, indem man nämlich die Säure ruhig im Überschuss zusetzt, sie langsam an der Glaswand hinabfliessen lässt, um keine zu rasche Mischung hervorzurufen, so scheidet sich nach längerem ruhigem Stehenlassen die Ketonsäure in weissen, feinen Nadeln ab, allerdings nur zum Teil, der grössere Teil ballt sich wie gewöhnlich zu einer dickeren Masse zusammen. Die erwähnten Krystallnadeln kann man leicht durch Filtriren von der Flüssigkeit trennen und zwischen Filtrirpapier trocknen.

Die so erhaltene

Trimethylbenzolglyoxylsäure

schmilzt bei 75° C. (uncorr.), ist in Wasser, besonders in heissem, etwas löslich, löst sich leicht in Alkohol oder Aether.

Sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur bei ungefähr 250° grossenteils in Durylsäure und Kohlensäure.

Durch Kochen, ja sogar beim Eindampfen mit Alkalien auf dem Wasserbade, wird sie zersetzt, was sich schon durch einen eigentümlichen Geruch bemerkbar macht.

0,2015 gr. der Ketonsäure gaben bei der Verbrennung:

0,5070 gr. CO_2 entsprechend 0,1383 gr. C = 68,63 % C.
0,11656 gr. H_2 entsprechend 0,01295 gr. H = 6,42 % H.

Berechnet für $(C_6H_2(CH_3)_3CO.CO_2H$:	Gefunden:
68,78 % C	68,63 % C
6,25 % H	6,42 % H.

Salze der Trimethylbenzolglyoxylsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren erst nach starkem Eingengen der Flüssigkeit aus. Man darf dies aber nicht zu weit treiben, denn, wie schon erwähnt, wird bei allzu starkem Eindampfen die Ketonsäure zersetzt.

Trimethylbenzolglyoxylsaures Kali.

$C_6H_2(CH_3)_3CO.COOK + 1H_2O$.

Das Kalisalz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ich erhielt es durch vorsichtiges Neutralisiren mit kohlensaurem Natron.

Die Analyse des zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes ergab:

Krystallwasserbestimmung:

0,3342 gr. verloren bei 100° 0,024 gr. H_2O,
entsprechend 7,18 % H_2O;
1 Molekül Wasser entspricht 7,26 %.

Das Kali bestimmte ich, indem ich das bei der Krystallwasserbestimmung getrocknete Salz mit conc. Schwefelsäure öfters anfeuchtete, erwärmte und schliesslich glühte.

Kaliumbestimmung:

0,3102 gr. gaben 0,2311 gr. SO_4K_2,
entsprechend 0,0518 gr. K = 16,69 % K.

Berechnet:	Gefunden:
16,95 % K	16,69 % K.

Trimethylbenzolglyoxylsaures Natrium.

$C_6H_2(CH_3)_3CO.COONa. + 2H_2O$.

Das Natriumsalz krystallisirt dem Kalisalz sehr ähnlich, bildet dieselben weissen, perlmutter-

glänzenden Blättchen, nur dass es nicht wie dieses in schieferartigen, dickerenBlättchen zusammenbackt. Sein Krystallwasser verlor es bei 100°. Das Natrium bestimmte ich, wie bei dem Kalisalz, durch Glühen mit Schwefelsäure.

Krystallwasserbestimmung:

0,3522 gr. verloren bei 100° 0,0379 gr. H_2O,
entsprechend 10,75 %;
2 Moleküle H_2O entsprechen 10,4 %.

Natriumbestimmung:

0,3143 gaben 0,2087 gr. SO_4Na_2,
entsprechend 0,0338 gr. Na = 10,75 %.

Berechnet:	Gefunden:
10,74 % Na	10,75 % Na.

Trimethylbenzolglyoxylsaurer Baryt.

$[C_6H_2(CH_3)_3CO.COO]_2Ba + 4H_2O$.

Das Barytsalz erhielt ich durch Erhitzen der Ketonsäure mit kohlensaurem Baryt in viel Wasser; es krystallisirt aus der etwas eingeengten Lösung in schönen, glänzenden, weissen Blättchen aus, ist ziemlich leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Es verliert seine 4 Moleküle Krystallwasser vollständig bei 100° C.

Die

Krystallwasserbestimmung

des längere Zeit im Exigator getrockneten Salzes gab:

0,6951 gr. verloren bei 110° C. 0,0856 gr. H_2O, entsprechend 12,31 % H_2O;

4 Moleküle H_2O entsprechen 12,18 % H_2O.

Barytbestimmung:

0,5095 gr. gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2294 SO_4Ba entsprechend 0,1349 gr. Ba = 26,47 %.

Berechnet:	Gefunden:
26,39 % Ba	26,47 % Ba.

Trimethylbenzolglyoxylsaures Calcium.

$[C_6H_2(CH_3)_3CO.COO]_2Ca + 3H_2O$.

Das Kalksalz krystallisirt nach vorsichtigem Einengen der neutralen Lösung beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Krystallaggregaten, die aus kurzen, derben Krystallen bestehen. Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100° C. verliert.

Das im Exigator getrocknete Salz lieferte folgende Resultate:

Krystallwasserbestimmung:

0,2138 gr. verloren 0,0241 H_2O = 11,27 %;

3 Moleküle H_2O entsprechen 11,28 %.

Calciumbestimmung:

0,1897 gr. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0615 gr. SO_4 Ca, entsprechend 0,0181 gr. Ca = 9,54 %.

Berechnet:	Gefunden:
9,47 % Ca	9,54 % Ca.

Trimethylbenzolglyoxylsaures Silber.

$C_6H_2(CH_3)_3CO.COOAg$.

Das Silbersalz fällt aus einer verdünnten Lösung von trimethylbenzolglyoxylsaurem Kali durch salpetersaures Silber als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich am Lichte nur sehr langsam schwärzt.

Silberbestimmung:

0,2005 gr. des Salzes gaben beim Glühen im Porzellantiegel 0,0704 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
35,45 % Ag	35,11 % Ag.

Trimethylbenzolglyoxylsaures Blei.

$(C_6H_2(CH_3)_3\ CO.COO)_2\ Pb$.

fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von essigsaurem Blei mit einer Lösung von trimethylbenzol-

glyoxylsaurem Kali als weisser, käsiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Erhitzt man das Bleisalz mit Wasser, so backt es zu einer gelben, zähen Masse zusammen.'

Trimethylbenzolglyoxylsäure-Methylaether.

$C_6 H_2 (CH_3)_3 CO.COOCH_3$.

Um den Aether darzustellen, löste ich 5 gr. von der Trimethylbenzolglyoxylsäure in Methylalkohol und leitete dann durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas ein. Die Lösung färbte sich zwar etwas grünlich; beim Verdünnen mit Wasser schied sich aber nur sehr wenig von dem gewünschten Äther aus. Ich musste also, um eine bessere Ausbeute zu bekommen, eine andere Methode anwenden.

Ich schmolz 10 gr. trimethylbenzolglyoxylsaures Silber mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in eine Glasröhre ein und erhitzte im Dampfbad, bis man an dem gebildeten Jodsilber das Ende der Reaktion erkennen konnte. Nach dem Abkühlen schlug ich einfach die Spitze der Glasröhre ab und verdampfte das noch unzersetzte Jodmethyl.

Den erhaltenen Aether saugte ich vom gebildeten Jodsilber ab und reinigte ihn durch Destilliren. Er siedet über 360° C., ist unzersetzt destillirbar,

ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, zersetzt sich aber bei längerem Aufbewahren unter Ausscheiden von Ketonsäure.

Trimethylbenzolglyoxylsäure-Amid.

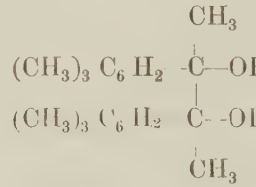
$C_6H_2(CH_3)_3COONH_2$.

Das Amid erhält man durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas in den Trimethylbenzolglyoxylsäuremethyläther. Es fällt nach kurzem Einleiten in etwas gelblich gefärbten Blättchen aus, die man durch Aufstreichen auf Thonplatten von dem anhaftenden Äther befreien kann.

Reductionsversuche.

Dem Pseudocumylmethylketon entsprechen nach den heutigen theoretischen Anschauungen ein Pinakon und ein secundärer Alkohol, die daraus durch Einwirkung verschiedener reducirender Agentien erhalten werden können.

Dem Pinakon kann man folgende Strukturformel erteilen:



Zur Darstellung des Pinakons verfuhr ich nach den Angaben von Klippel*) für Gewinnung des Acetophenonpinakons.

10 gr. Keton wurden in 100 gr. 70 %igem Alkohol gelöst, und mehr als die berechnete Menge 5 %iges Natriumamalgam in kleinen Portionen allmählich hinzugebracht, ungefähr jeden Tag 5 gr.

*) Freiburger Dissertationen 1881.

Nach einigen Tagen hatte sich alles Amalgam unter Wasserstoffentwicklung als metallisches Quecksilber abgeschieden. Ich filtrirte von diesem ab, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, entfernte das in der weingeistigen Lösung unlösliche schwefelsaure Natron und verdünnte schliesslich mit viel Wasser. Es schied sich sogleich eine dicke, weisse Masse aus, die ich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte.

Der Schmelzpunkt lag bei 149 ° C. (uncorr.). Nach dem Schmelzen bildete es eine glasähnliche, durchsichtige, spröde Masse, die jedoch nicht unzersetzt sublimirte.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab nachstehende Resultate:

Angewandte Substanz 0,214 gr.

0,6354 gr. CO_2, entsprechend 0,1733 gr. C.
= 80,97 % C.

0,1827 H_2O, entsprechend 0,0203 gr. H
= 9,48 % H.

Berechnet:	Gefunden:
80,98 % C	80,97 % C
9,2 % H	9,48 % H.

Bei der Darstellung des secundären Alkohols, dem die nachstehende Strukturformel zu erteilen ist:

$$(CH_3)_3\,\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HOH$$

verfuhr ich nach folgender Methode:

30 gr. Keton wurden in 200 gr. 15 %iger alkoholischer Natronlauge gelöst, die Lösung mit 25 gr. Zinkstaub und, um die Wasserstoffentwicklung energischer zu machen, mit 2 gr. Eisenpulver versetzt und mehrere Tage hindurch an einem mässigwarmen Orte sich selbst überlassen.

Als nach Verlauf von 6 Tagen die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Mischung noch einige Stunden mit aufgesetztem Kühler erhitzt, dann der flüssige Teil abfiltrirt, der Rückstand gut mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat dann auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Als der Alkohol grossenteils verflüchtet war, schied sich an der Oberfläche ein rötlich schillerndes Öl aus, das ich im Scheidetrichter trennte und mit Chlorcalcium trocknete; aber leider liessen sich aus diesem Öle weder beim Stehen für sich, noch mit irgend einem andern Lösungsmittel Krystalle erzielen.

Darauf versuchte ich mit Zink und Salzsäure zu reduciren. 10 gr. Keton wurden in 300 gr. Alkohol gelöst, granulirtes Zink und nach und nach Salzsäure zugebracht. Nach längerem Einwirken dampfte ich den Alkohol ab, und nun schied sich eben dasselbe rötlich schillernde Öl aus, das ich schon im vorigen Versuche erhalten hatte. Auch dieses konnte ich unter keinen Umständen zum Krystallisiren bringen.

Condensationsversuche.

Seit Entdeckung der Condensationsfähigkeit des Acetons unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zu Mesitylen, haben Chemiker auf die verschiedensten Weisen versucht, gemischte Ketone der fetten, wie auch der aromatischen Reihe der Condensation zu unterwerfen.

Ich liess Keton ungefähr drei Monate lang mit conc. Salzsäure stehen, indem ich es von Zeit zu Zeit tüchtig schüttelte. Das Keton färbte sich zwar dunkelbraun, doch ging es beim Destilliren mit Ausnahme von etwas Schmiere, vollständig unzersetzt über.

Ferner leitete ich in das Keton, das ich in ein enges Röhrchen gebracht hatte, getrocknetes Salzsäuregas ein; schon nach ein paar Stunden schieden sich Krystalle aus, und nach kurzem Stehen erstarrte die ganze Masse.

Einen Teil davon löste ich in Alkohol, um es daraus umzukrystallisiren, doch es schied sich beim Abdampfen und Verdünnen mit Wasser nur ein Öl ab, welches sich als unverändertes Keton erwies.

Ebenso wurde die erhaltene Krystallmasse durch Erwärmen oder durch Wasser, ja schon durch die Feuchtigkeit der Luft in das gewöhnliche flüssige Keton übergeführt.

Das gleiche Produkt erhielt ich, wenn ich zu dem Keton einen Tropfen conc. Schwefelsäure gab und einige Zeit stehen liess.

Nach alledem scheint sich das Keton unter dem Einfluss des Salzsäuregases, sowie beim Vorhandensein geringer Mengen Schwefelsäure zu polymerisiren, doch konnte es bei seiner allzugrossen Unbeständigkeit nicht näher untersucht werden.

Ein weiterer Versuch, das Keton mit conc. Schwefelsäure zu destilliren, gab auch kein positives Resultat, indem es vollständig verkohlte, sobald die Temperatur auf einen gewissen Punkt gestiegen war und sobald man etwas mehr Schwefelsäure anwandte.

Ich versuchte es deshalb auch in der Weise, dass ich 20 gr. Keton mit nur ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzte und mit äusserster Vorsicht erhitzte.

Es ging nun unter heftiger Schwefligsäureanhydritentwicklung eine Flüssigkeit über, aus der in kurzer Zeit sich feine Krystallnadeln ausschieden.

Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass die Flüssigkeit unzersetztes Keton war; der feste Körper aber Durylsäure mit dem Schmelzpunkt

149 ° C. war, wie man aus den aus Alkohol auskrystallisirten Nadeln und aus der Verbrennung sicher schliessen konnte.

Die Verbrennung davon ergab bei 0,2031 gr. Substanz:

0,5442 gr. CO_2, entsprechend 0,1484 gr. C., oder 73,06 % C.

0,1353 gr. H_2O, entsprechend 0,0150 gr. H., oder 7,40 % H.

Der Durylsäure entsprechen:	Gefunden:
73,16 % C	73,06 % C
7,31 % H	7,40 % H.

Es scheint also die Schwefelsäure oxydirend gewirkt zu haben, indem sie sich in Schwefligsäureanhydrit umwandelte.

Es gaben alle angestellten Condensationsversuche negative Resultate, und es zeigte sich auch hier, wie bei schon mehreren von Herrn Professor Claus angestellten Versuchen, dass nur diejenigen Ketone einer Condensation fähig sind, welche nicht zu Ketonsäuren oxydirt werden können.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Das Pseudocumylmethylketon lässt sich mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydiren, und man erhält dabei als Oxydationsprodukte die Durylsäure und die Trimethylterephtalsäure.

Mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man bei Einhaltung genauer Vorschriften eine α. Ketonsäure.

Durch Reduction des Ketons mittelst Natriumamalgam erhält man das Pinakon.

Durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure erhält man den secundären Alkohol.

Das Pseudocumylmethylketon lässt sich weder durch Salzsäure noch Schwefelsäure etc. condensiren.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Dezember 1886.

Robert Schmid.